Über die Einwirkung

der

Alkohole auf Diazoverbindungen

und über einige

Versuche in der Indazolgruppe.

Von

Dr. Józef Gruszkiewicz.

Über die Einwirkung

der

Alkohole auf Diazoverbindungen

und über einige

Versuche in der Indazolgruppe.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Józef Gruszkiewicz

aus Hrubieszów (Königr. Polen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Drogim Rodzicom.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

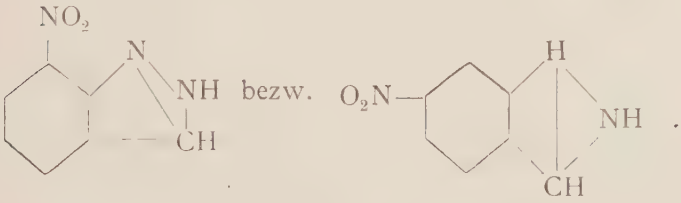
https://archive.org/details/IA41545307_0060

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i/E. im November 1895 angefangen und im Sommer des Studienjahres 1896 vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Direktor Dr. E. Noelting, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für die im Laufe der Arbeit mir zu teil gewordenen Unterstützung auszusprechen.

EINLEITUNG.

Diazotiert man das o- oder das m-Nitrotoluidin, $C_6H_3CH_3.NH_2.NO_2$ (1, 2, 3) bezw. $C_6H_3CH_3.NH_2.NO_2$ (1, 2, 4) und erwärmt die Diazolösung nachher langsam auf dem Wasserbade, so tauschen jene ihre Amidogruppen nicht vollkommen gegen Hydroxyl aus, sondern bilden überwiegend (zu 95 % bei der Ortho-, und zu 50 % bei der Metaverbindung) Nitroindazole, denen folgende Constitutionsformel zugeschrieben werden:



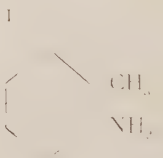
Die ungleiche Ausbeute an Indazolen aus den beiden oben erwähnten Nitrotoluidinen lässt darauf schliessen, dass die Stellung der Nitrogruppe zu der Amidogruppe den Verlauf der Reaktion beeinflusst.

Um das Gebiet dieser Reaktion und den Einfluss anderer Gruppen auf die Indazolbildung näher kennen zu lernen, wurden auf Anregung von Herrn Professor Dr. E. Noelting in Mülhausen i/E. Arbeiten von Grandmougin, Loorber, Gurwitsch, Epstein (Inaugural-Dissertationen, Basel) vorgenommen. Die von ihnen erhaltenen Resultate, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind, lassen einige Regelmässigkeiten erkennen bezüglich des Einflusses, welchen die Natur und die Stellung der Substituenten auf die Amidogruppe ausübt.

In drei vertikalen Reihen sind die untersuchten Basen zusammengestellt. In der ersten Reihe befinden sich die Basen, welche ausschliesslich Indazol liefern, in der zweiten solche Basen, die ein Gemisch des entsprechenden Phenols und Indazols, in der letzteren hingegen solche, welche nur die zugehörigen Phenole bilden.

Die beistehenden Prozentenzahlen beziehen sich auf die Ausbeute an Indazol.

I	II	III



1. NO_2-Gruppe.

I II III

2)

95 %

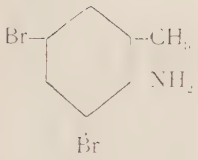
3)

50 %

4)

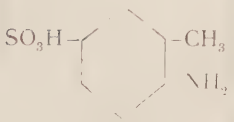
2. Br-Radikal.

5)



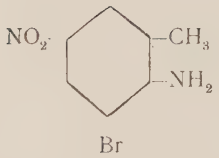
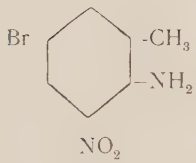
3. SO_3H-Gruppe.

6)

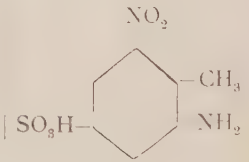


40 %

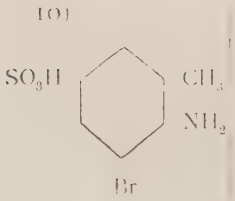
4. NO_2- und Br-Radikal.

I	II	III
7)  85 %		
8)  95 %		

5. NO_2- und SO_3H-Gruppe.

I	II	III
		9) 

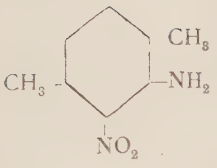
6. Br- und SO_3H-Radikal.

I	II	III
10) 		

7. CH_3- und NO_2-Gruppe.

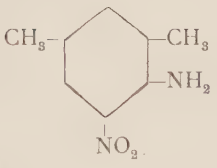
I

11)



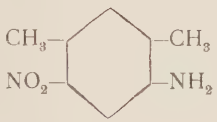
II

12)

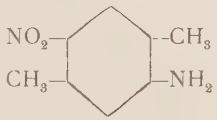


III

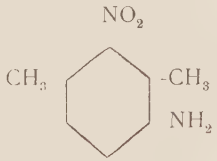
13)



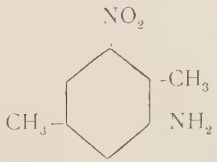
14)



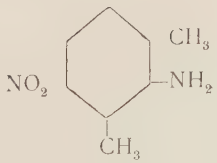
15)



16)



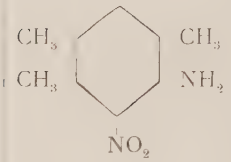
17)



8. $2\,CH_3$- und NO_2-Gruppe.

I II III

18)

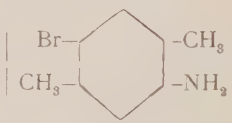


9. Br- und CH_3-Radikal.

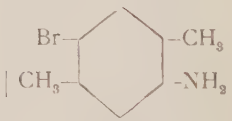
19)

40 %

20)

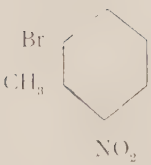


21)

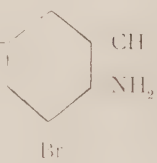


10. Br-, NO_2- und CH_3-Radikal.

22)



23)



Das o-Toluidin selbst bildet kein Indazol (1). Daraus ist zu ersehen, dass die Ringschliessung durch die Anwesenheit anderer Radikale bedingt wird, und zwar sind dies, wie sich aus dem folgenden ergiebt, solche mit sauren Eigenschaften.

In der ersten Reihe steht die Nitro-Gruppe, welche in o-Stellung (2) zu Amido am stärksten indazolbildend wirkt, während wenn sie sich in der einen meta-Stellung (3) befindet, ihr Einfluss geringer ist; in para-Stellung (4) scheint die Nitro-Gruppe die normale Zersetzung einer Diazogruppe gar nicht zu stören.

Dass auch andere saure Radikale ringschliessend wirken, beweist weiter die Wirkung der 2 Brom-Atome in o- und p-Stellung zur Amido-Gruppe (5); hieher gehört ferner das Beispiel Nr. 7, bei welchem sich in p-Stellung zur Amido-Gruppe eine Nitro-Gruppe befindet, die, wie oben erwähnt, allein die Ringschliessung nicht bewerkstelligen kann, nur das Hinzutreten eines Bromatoms in eine o-Stellung führt hier die Indazolbildung herbei.

Man sollte nun erwarten, dass auch die stark saure Sulfogruppe in o- oder einer m-Stellung reichliche Indazolbildung hervorrufe. Zwar erfolgt letztere, wie sich aus Beispiel (6) ergiebt, jedoch nur in beschränktem Masse, woraus folgt, dass die Sulfo-Gruppe hierbei von geringerem Einfluss als die Nitro-Gruppe oder das Bromatom ist.

Sehr auffallend ist der Fall 9, in welchem die Indazolbildung ausbleibt, trotzdem eine Sulfo-Gruppe und eine Nitro-Gruppe in m-Stellungen zur Amido-

Gruppe vorhanden ist. Möglicherweise wird hier der indazolbildende Einfluss der Nitro-Gruppe dadurch aufgehoben, dass sie sich in o-Stellung zu einem Methyl befindet, während die Sulfo-Gruppe in der anderen m-Stellung nicht hinreicht, um eine Indazolbildung zu veranlassen.

Dass in der That die Anwesenheit einer oder mehrerer Methylgruppen in gewissen Stellungen die indazolbildende Wirkung der Nitro-Gruppe teilweise (12) oder ganz aufhebt, ergiebt sich besonders aus den Fällen (13), (17), (18).

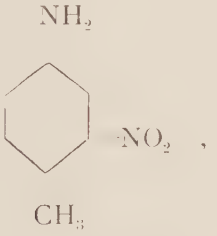
Dass das gleiche für CH_3 auch gegenüber dem Brom gilt, ist aus dem Falle (21) zu ersehen. Schliesslich lehren die Fälle (22) und (23), dass die Abschwächung, welche die Nitro-Gruppe in ihrer indazolbildenden Wirkung durch eine Methylgruppe erfährt, geringer ist als die des Bromatoms.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun auf Vorschlag des Herrn Professor Dr. Emil Noelting der Einfluss erforscht werden, den die Radikale : CN, OH, COOH, Cl in meta-Stellung zur Amido-Gruppe auf die Indazolbildung ausüben.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Darstellung und Reduktion von o-Nitro-p-cyantoluol.

Um zum o-Nitro-p-cyantoluol zu gelangen, wurde zunächst p-Toluidin nach der Vorschrift von Noelting und Collin zu o-Nitro-p-toluidin,

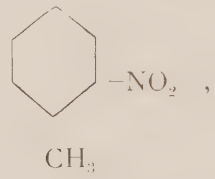


nitriert, und zwar in folgender Weise :

100 g p-Toluidin wurden in 1000 g concentrierter Schwefelsäure aufgelöst, und zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eis und Kochsalz (5° C) eine Mischung von 63,3 g HNO_3 vom spec. Gewicht 1,4 mit 100 g Schwefelsäure, allmählich zugegeben. Das Ganze wurde eine Stunde stehen gelassen, dann auf 1 kg

fein gekörntes Eis gegossen, mit Wasser auf 2 $^1/_2$-3 Liter verdünnt und mit pulverisierter Soda ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das gewünschte Nitroprodukt vom Schmelzpunkt 76° erhalten [1].

Zur Überführung des so dargestellten o-Nitro-p-toluidin in o-Nitro-p-cyantoluol,



wurde die Auflösung von 30 g o-Nitro-paratoluidins in 65 g 30 % Salzsäure mit Natriumnitritlösung in üblicher Weise diazotiert, die Diazolösung in eine auf dem Wasserbade erwärmte Kupfercyanürlösung unter Umrühren langsam eingetragen und dann noch etwa 20 Minuten lang erwärmt; schliesslich wurde die erhaltene Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. In der Vorlage erstarrte ein weisser Körper, der, abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, lange Nadeln bildete und den Schmelzpunkt 103° besass.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,1872 g Substanz gaben 28 ccm feuchten Stickstoff bei 742 mm Druck und 22° C.

[1] Ber. 17, 263.

Gefunden :	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$:
17,52 % N	17,28 % N.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht also dem des zu erwartenden o-Nitro-p-tolunitrils [1]. Zur weiteren Charakterisierung wurde dieser Körper durch Verseifen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, in die bekannte o-Nitro-p-toluylsäure, $C_6H_3CH_3 . NO_2 . CO_2H$ (1 : 2 : 4), vom Schmelzpunkt 189° übergeführt [2] :

Die Reduktion des Nitronitrils wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt, sodann das Reduktionsprodukt bei 40° C. mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdampfen desselben hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher im Vakuum erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte der erhaltene Körper den Schmelzpunkt 80°.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen, welche dem zu erwartenden o-Amido-p-cyantoluol [3] entsprechen :

0,1050 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 742 mm Barometerstand und 22° C.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_3CH_3NH_2CN$:
21,05 % N	21,21 % N.

[1] Beilstein, 3. Aufl. II, 1348.
[2] Z. 1869, 104.
[3] Ber. 27, 2163.

Diazotierung von o-Amido-p-cyantoluol.

8 g des Amidocyantoluols wurden mit Salzsäure versetzt und mit 1 Molekül Natriumnitrit diazotiert. Bei der langsamen Erwärmung der Diazolösung auf dem Wasserbade entwickelte sich Stickstoff. Die Reaktion wurde nach cirka $^1/_2$ Stunde durch rasches Aufkochen beendigt. Der hierbei gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen (6 g). Das dann mit Äther ausgezogene Fitrat gab noch 1,4 g Substanz. Beide Körper waren identisch, und zeigten, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 90° und krystallisierten in farblosen Nadeln.

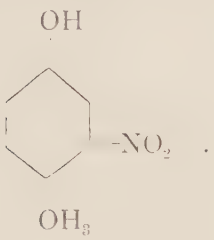
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1291 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 745 mm Barometerstand und 13° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3CH_3OHCN$:
10,79 % N	10,52 % N.

Der Stickstoffgehalt stimmt mit dem von der Theorie für ein Cyankresol $C_6H_3OH.CN.CH_3$ verlangten überein. Dieses Cyankresol war bisher nicht bekannt. Ein Indazol war nicht entstanden, da die Ausbeute an Cyankresol 92,5 % der theoretischen betrug.

B. Darstellung und Reduktion des o-Nitro-p-Kresols,



Das o-Nitro-p-Kresol wurde nach der Vorschrift von Knecht [1] dargestellt und aus Ligroin in Form gelber Nadeln erhalten, die den angegebenen Schmelzpunkt 78° besassen.

Die Reduktion wurde nach Wallach [2] mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und das durch Kaliumcarbonatlösung in Freiheit gesetzte Reduktionsprodukt mit Äther ausgezogen. Das Amidokresol wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert und bildet farblose Säulen vom Schmelzpunkt 144° [3].

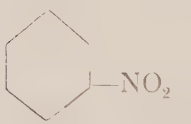
Diazotierung des o-Amido-p-Kresols.

7 g Amidokresol wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit unter Abkühlung versetzt und die dunkelgelbe

[1] Ann. 215, 87.
[2] Ber. 15, 2834.
[3] Ber. 15, 2834.

Lösung auf dem Wasserbade langsam erwärmt. Es trat Stickstoffentwickelung ein, und aus der rot gefärbten Lösung schieden sich braune Flocken ab. Bei weiterem Kochen über freie Flamme wurde die Flüssigkeit dunkler, während der vorher entstandene Niederschlag sich auflöste. Das Ganze wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein öliges Produkt, welches nach längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt und zeigte nun den Schmelzpunkt 103°, welcher dem Kresorcin [1] entspricht. Bei dieser Reaktion bildet sich eine nicht unbeträchtliche Menge eines roten, wahrscheinlich chrysoidinartigen Farbstoffes, welcher die chromierte Wolle tiefbraun anfärbt. Auch hier war also kein Indazol gefasst worden.

C. Darstellung und Reduktion der Nitrotoluylsäure,



Dieselbe wurde aus der p-Toluylsäure durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure vom spec.

[1] Ann. 215, 92.

Gewicht 1,48 unter gelindem Erwärmen erhalten [1]. Beim Erkalten scheidete sie sich in weissen Krystallen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 189-190° aufweisen.

Zu ihrer Reduktion wurde die Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure behandelt; das Reduktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und die Base mit Kupfersulfat in Form einer unlöslichen, tiefgrün gefärbten Doppelverbindung ausgefüllt. Das Doppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt; nach dem Abfiltrieren des CuS-Niederschlages wurde aus dem Filtrate die freigemachte Base mit Äther ausgezogen und aus Wasser umkrystallisiert. Der so erhaltene Amidokörper zeigte den bereits von Ahrens gefundenen Schmelzpunkt 164°.

Diazotierung der Amidotoluylsäure.

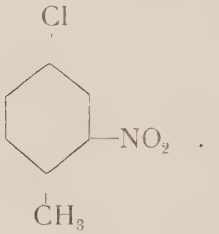
10 g Amidotoluylsäure wurden in Salzsäure gelöst, in üblicher Weise mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumnitrit diazotiert, die Lösung dann langsam auf dem Wasserbade erwärmt und zuletzt auf freier Flamme gekocht.

Es trat Stickstoffentwickelung ein, und nach Beendigung der Reaktion erfüllte sich die Lösung mit weissen Krystallen, welche schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 206° zeigten, der mit dem Schmelzpunkt der

[1] Z. 1869, 104.

von v. Gerichten und Rössler [1] erhaltenen Oxytoluylsäure übereinstimmte. Bei dieser Reaktion konnte auch kein Indazol gefasst werden.

D. Darstellung und Reduktion des o-Nitro-p-Chlortoluols,



Dasselbe wurde aus dem o-Nitro-p-toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaktion erhalten. Die Diazolösung wurde in die heisse Kupferchlorürlösung allmählich eingetragen und nach 1 ½-stündigem Kochen am Rückflusskühler mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage erstarrte ein fast ganz rein gelbes-o-Nitro-p-Chlortoluol, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 38° zeigte [2].

Die Reduktion wurde mit Zinn und Salzsäure bei nicht zu hoher Temperatur vorgenommen das Reduktionsprodukt dann alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die im Destillate ange-

[1] B. II. 1587.
[2] Beilstein-Kuhlberg, Ann. 158, 336.

sammelte farblose, ölige Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert und siedete nach dem Verjagen desselben bei 240-245°. In der Kälte erstarrte die Flüssigkeit und schmolz bei 21°, war demnach mit dem p-Chlor-o-toluidin von Beilstein und Kuhlberg (l. c.) identisch.

Diazotierung des p-Chlor-o-toluidins.

Beim ersten Versuch, den Körper in Salzsäurelösung zu diazotieren und umzukochen, verschmierte er in solcher Weise, dass es unmöglich war, ein Reaktionsprodukt zu isolieren. Das Diazotieren in Schwefelsäure ging besser vor sich.

7 g des Amidokörpers wurden nach dem Diazotieren in etwa 10 %iger Schwefelsäure bis auf ein Liter verdünnt. Beim Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbade entwickelte sich reichlich Stickstoff. Nachdem von abgeschiedenem Harze abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgezogen worden war, blieb beim Verdunsten der Ätherlösung ein Öl, welches erst nach längerem Stehen im evacuiertem Exsiccator erstarrte. Die Reinigung geschah mit verdünntem Alkohol, und der daraus in farblosen Nadeln krystallisierte Körper zeigte den Schmelzpunkt 69°. Er enthält keinen Stickstoff, wohl aber die dem zu erwartenden p-Chlor-o-Kresol zukommende Menge Chlor :

0,2510 g Substanz gaben 0,248 AgCl.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_3Cl.CH_3.OH$:
24,42 % Cl	24,64 % Cl.

II.

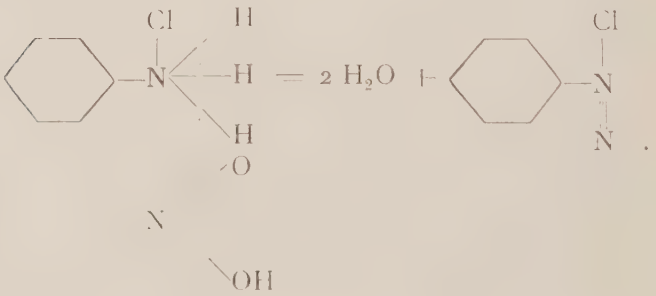
Zur Kenntnis der Einwirkung von Alkoholen auf Diazosalze.

Einleitung.

Die Diazoverbindungen entstehen bekanntlich durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der primären Amine, wie es z. B. folgende Gleichung angiebt:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + NOOH = C_6H_5 . N : N . Cl + 2\,H_2O,$$

oder, wenn man die neuerdings für Diazosalze wieder angenommene Formel (nach Blomstrand, Strecker, Bamberger, etc.) veranschaulichen will, im Sinne des Schemas:



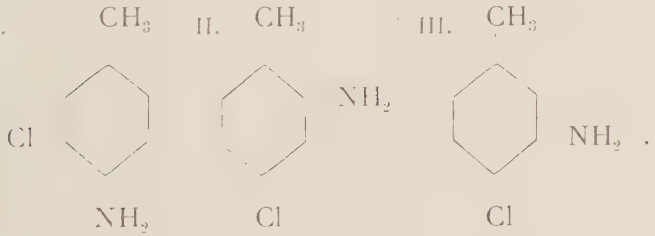
Schon der Entdecker der Diazoverbindungen, Peter Griess, stellte fest, dass dieselben beim Kochen

mit absolutem Alkohol die Gruppe N = N . Cl gegen Wasserstoff austauschen, indem der Alkohol dabei unter Wasserstoffverlust in Aldehyd übergeht :

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O .$$

In sehr seltenen Fällen wird der Austausch der Diazogruppe durch Wasserstoff auch beim Kochen mit Wasser bewirkt, während sonst fast immer unter diesen Umständen das zugehörige Phenol aus dem Diazosalz entsteht [1].

Fünfzehn Jahre nach der Entdeckung der Diazoverbindungen hat Wróblewski zuerst beobachtet, dass gewisse chlorierte Toluidine beim Diazotieren und Verkochen mit absolutem Alkohol ihre Diazogruppen nicht gegen Wasserstoff, sondern gegen den Äthoxylrest austauschen. Er ging aus von den drei Chlor-Toluidinen :



Das erste Chlor-Toluidin reagierte normal, gab also meta-Chlortoluol nach folgender Gleichung :

$$C_6H_3ClCH_3N : NHSO_4 + C_2H_6O =$$
$$C_6H_4ClCH_3 + C_2H_4O + H_2SO_4 + N_2 .$$

[1] Ann. 121, 257; 137, 39.

Die beiden letzteren Chlor-Toluidine dagegen gaben die entsprechenden Chlorkresyläthyläther :

$$C_7H_6ClN : N.HSO_4 + C_2H_6O =$$

$$C_7H_6ClOC_2H_5 + N_2 + H_2SO_4 .$$

Wróblewski beobachtete ferner, dass manche Diazosalzen beim Kochen mit Alkohol nur schwer reagieren, während andere sogar mit wässerigem Alkohol einen Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff erfahren.

Später wurde auch von anderer Seite ähnliche Erfahrungen gemacht. So fand Fittica [1], dass die m-Amidobenzoësäure, diazotiert und mit absolutem Alkohol verkocht, die m-Äthoxybenzoësäure liefert. G. Schultz [2] erhielt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidin in alkoholischer Lösung neben dem Kohlenwasserstoff Ditolyl stets den zugehörigen Diäthyläther (des o-Dikresols), und Hoffmeister wies nach, dass bei der Einwirkung von Phenolen auf schwefelsaures Diazobenzol sich stets etwa ein halb Prozent Diphenyläther bilde. A. W. Hofmann erhielt aus einem tetramethyliertem Amidobenzol sowie aus dem Pseudocumidin $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, etwa 40-50% der entsprechenden Äthyläther, sowohl bei der Verwendung von Äthylalkohol, wie auch bei der von Methyl- oder Amylalkohol. Er stellte ferner fest, dass sich auch aus diazotiertem Anilin und Toluidin geringe Mengen des Äthyläthers bilden,

[1] Ber. II, 1209.
[2] Ber. 17, 468.

jedoch weniger als bei kohlenstoffreicheren Aminen. Auch S. Haller gelangte aus diazotiertem Cumidin, das mit Alkohol unter einem Überdruck von 200 mm gekocht wurde, zu dem Cumenyläthyläther und aus schwefelsaurem Diazobenzol und schwefelsaurem Diazonaphtalin gleichfalls zu den entsprechenden Äthyläthern.

Ira Remsen und A. G. Palmer[1] geben an, dass die diazotierte Paratoluidinorthosulfosäure beim Kochen mit Alkohol unter 300 mm Überdruck, die entsprechende Äthoxyverbindung, neben Orthotoluolsulfomid liefert. Je höher der angewandte Druck war, um so grösser wurde die Ausbeute an dem Äthoxyderivat. Bei 500 mm entstand letztere fast ausschliesslich.

Aus allen diesen Beispielen ergiebt sich, dass der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff beim Kochen mit Alkohol durchaus nicht immer Regel ist, wie es Griess vermutet hatte, und ebensowenig immer glatt verläuft, dass vielmehr manche Diazokörper geneigt sind, unter den genannten Bedingungen den Stickstoffcomplex gegen einen Athoxylrest auszutauschen, was einerseits von der Beschaffenheit des Amins, andererseits von den Bedingungen abhängt, unter welchen die Reaktion vorgenommen wird.

Allgemeine Regeln hierüber sind noch nicht bekannt.

Die vorliegende Arbeit bezweckt festzustellen, ob Diazoverbindungen, mit verschiedenen Alkoholen

[2] Ann. chem. 159, 194.

unter sonst gleichen Bedingungen verkocht, eine Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes aufweisen, und ob bei substituierten aromatischen Aminen die Stellung des Substituenten vom Einfluss auf den Gang der Reaktion ist.

Zu der vorliegenden Untersuchung wurden zunächst die drei Nitraniline verwandt, welche schon von Ira Remsen und R. O. Graham in dieser Richtung untersucht worden sind. Jedoch haben die genannten Forscher nur die Einwirkung des absoluten Äthylalkohols auf die nitrierten Diazosalzen untersucht und dabei nur Nitrobenzol isoliert, während nach ihren Angaben sich andere Reaktionsprodukte nicht isolieren lassen. Dass dies doch möglich ist, und dass diese Diazokörper beim Verkochen mit Alkohol bisher noch ganz unbekannte Veränderungen erleiden können, soll im Folgenden gezeigt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Einwirkung von Amylalkohol auf p-Nitrodiazobenzolsulfat.

16,5 g p-Nitranilin, wurden in 24 g concentrierter Schwefelsäure aufgelöst und in 150 g Amylalkohol eingetragen. Die Lösung wird dunkel und erwärmt sich stark, wobei oft Zersetzung der Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxyd eintritt.

Daher empfiehlt es sich, die Temperatur durch eine Kältemischung zu erniedrigen und zu der abgekühlten Lösung des p-Nitranilins in Amylalkohol nach dem vorsichtigen Eintragen der berechneten Menge von Schwefelsäure, das Amylnitrit tropfenweise hinzusetzen. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen feinen Kryställchen des p-Nitranilins diazotieren sich glatt.

Nachdem die ganze Menge des Amylalkohols eingetragen worden ist, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade unter stetigem Umrühren. Die Zersetzung der Diazoverbindung auf dem Wasserbade erfordert cirka eine Stunde Zeit. Die Lösung färbt

sich tief schwarz, unter gleichzeitiger Stickstoffentwickelung.

Das Ganze wird jetzt mit Wasserdämpfen übergetrieben. Zuerst geht der Amylalkohol über, und nachdem die ganze Menge desselben überdestilliert ist, erstarrte im Kühler eine kleine Menge eines gelben Körpers, und im wässerigen Destillate erscheinen feine, gelbe Krystalle, die, abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 70° zeigten und sich als stickstoffhaltig erwiesen. Hierauf wurde noch der gelblich gefärbte Amylalkohol abgehoben und im Vakuum im siedenden Wasserbade eingedampft. Im Rückstande blieb etwas von dem bei 70° schmelzenden Körpers zurück. Die Ausbeute ist sehr gering, denn aus 16,5 g p-Nitranilin wurden nur 0,8 g des festen Körpers erhalten. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde vom Harze abfiltriert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des letzteren wurden 6 g gelber Substanz erhalten, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 147° zeigte, und sich als unverändertes p-Nitranilin erwies. Zur weiteren Charakterisierung desselben diente die Acetylverbindung, welche bei 213° schmolz. (Rudnew [1] giebt 207° an. —) Aus dem Harze liessen sich durch weitere Reinigung noch kleine Mengen des bei 70° schmelzenden Körpers isolieren.

Die Bildung von Nitrobenzol konnte bei dieser Reaktion nicht nachgewiesen werden. Die Analyse

[1] Beilstein, III. Aufl., 2. Bd., S. 365.

des bei 70° schmelzenden Körpers führte zu folgenden Resultaten :

1. 0,1062 g Substanz gaben 0,1700 g Kohlendioxyd und 0,0240 g Wasser.

2. 0,1180 g Substanz gaben bei 745,5 mm Barometerstand und 17° C 36 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_4N_4O$:
43,65 % C	43,90 % C
2,51 % H	2,43 % H
34,48 % N	34,14 % N.

Die aus der Analyse sich ergebende einfachste Bruttoformel des Körpers $C_6H_4N_4O_2$ deutet darauf hin, dass hier das p-Nitrodiazobenzolimid vorliegt, eine Annahme, die durch das Verhalten des Körpers gegen concentrierte Schwefelsäure, mit welcher er sofort unter Entwickelung weissen Dampfes verpufft, bestätigt wird. Um volle Sicherheit darüber zu erhalten, wurde das bereits von Griess[1] erhaltene p-Nitrodiazobenzolimid nach der Perbromid-Ammoniakmethode dargestellt und in seinem Schmelzpunkt 70°, und im Verhalten gegen Schwefelsäure völlig identisch mit dem obigen Körper befunden. Beide Substanzen explodierten beim Erhitzen im Schmelzrohr mit heftigem Knall.

Der Diazoimidkörper bildet sich wahrscheinlich in der Art, dass ein Teil der Diazoverbindung zu Phenylhydrazin reduziert wird, welches mit einem

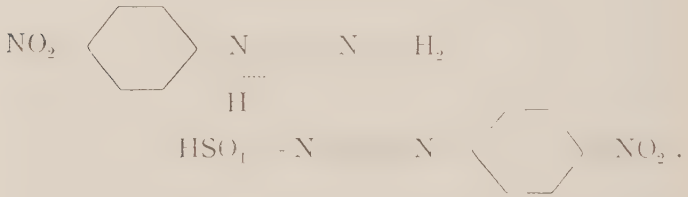
[1] Jahresb. 1866, 456.

Molekül des Diazokörpers den Diazoimidkörper nach der folgenden Gleichung liefert :

$$1.\quad NO_2 . C_6H_4N : NSO_4H + 2\,H_2 = NO_2C_6H_4 . NH \qquad NH_2 . SO_4H_2 \quad .$$

$$2.\ NO_2C_6H_4NH—NH_2.SO_4H_2 + NO_2.C_6H_4N : NSO_4H = NO_2C_6H_4N_3 + NO_2 . C_6H_4NH_2 . SO_4H_2 + H_2SO_4$$

oder, um die Reaktion besser zu veranschaulichen :



Dadurch würde auch die Rückbildung der Base eine Erklärung finden. Das Regenerieren des p-Nitranilins findet selbst beim sorgfältigsten Diazotieren statt, auch bei der Anwendung von festem Diazosalz. Das letztere wurde in Form des unter dem Namen « Azophorrot » im Handel vorkommenden Produktes verwendet. Es enthält 25 % reines, trockenes Diazosalz, gemischt mit anorganischen Salzen.

50 g Azophorrot wurden mit 150 g Amylalkohol so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles in dunkle Lösung gegangen war und die anorganischen Salze sich am Boden des Kolbens als unlösliche Masse angesammelt hatten.

Durch Wasserdampfdestillation wurden 1,5 g Diazobenzolimid vom Schmelzpunkt 70° erhalten. Aus dem Destillationsrückstande wurden nach dem Neutralisieren mit Soda durch Ausäthern noch cirka 1 g p-Nitranilin gewonnen. Der Rest bildete eine schwarze, harzige Masse, welche zu reinigen oder weiter zu verarbeiten unmöglich war.

Eine eventuell erfolgte Bildung von Nitrobenzol konnte trotz sorgfältiger Nachforschung nicht nachgewiesen werden.

Aus den oben angeführten Versuchen lässt sich die Ausbeute an Diazoimidkörper annähernd berechnen. Sie beträgt etwa 32 % der theoretischen. Hierbei konnte noch festgestellt werden, dass die Ausbeute besser war, wenn die Zersetzung der Diazokörper nur langsam und bei allmählich steigender Temperatur vor sich ging und beim Diazotieren in Schwefelsäure ein Überschuss derselben vermieden wurde.

In analoger Weise wurde weiter die Einwirkung des Isobutylalkohols auf das p-Nitrodiazobenzolsulfat studiert.

2. Einwirkung von Isobutylalkohol auf p-Nitrodiazobenzolsulfat.

35 g Azophorrot, welches 9,29 reines Diazosalz enthielt, wurden mit Isobutylalkohol verkocht und nachher mit überhitztem Dampf destilliert. In dem Destillate wurde 0,5 Nitrobenzol gefunden, das einerseits durch fraktionierte Destillation des Isobutyl-

alkohols, anderseits aus der wässerigen Flüssigkeit durch Ätherextraktion gewonnen wurde. Ausserdem wurden 0,9 g eines festen Körpers, welcher leicht durch Abfiltrieren zu gewinnen war, erhalten. Er zeigte denselben Schmelzpunkt 70° wie auch das sonstige Verhalten des p-Nitrodiazobenzolimids. Der heiss abfiltrierte Destillationsrückstand stellte eine schwarze, klebrige Masse dar, die nach dem Austrocknen 6 g wog. Dieselbe besteht, soweit sie untersucht werden konnte, aus p-Nitrophenol und p-Nitrodiazobenzolimid, welches nicht vollkommen mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Angaben über die Ausbeute, welche nur aus den rein erhaltenen Produkten berechnet wurden, haben daher keinen absoluten, sondern nur einen vergleichenden Wert, da alle Versuche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden.

Die Ausbeute an dem Diazoimidkörper beträgt in diesem Falle 26 % an Nitrobenzol, 11 % der theoretischen.

Analoge Resultate wurden erhalten durch Diazotieren des p-Nitranilins mit festem Natriumnitrit und concentrierter Schwefelsäure und nachheriges Verkochen mit Isobutylalkohol.

3. Einwirkung des Isopropylalkohols auf p-Nitrodiazobenzolsulfat.

Das trockene p-Nitranilinsulfat, in welchem 10 g reiner Base vorhanden waren, wurden in 50 g Isopropylalkohol aufgeschlemmt und ein abgekühlter

Gemenge von 10 g Natriumnitrit mit concentrierter Schwefelsäure allmählich hinzugefügt.

Die Diazotierung geht langsam vor sich und muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Nach dem Verkochen wurden die Reaktionsprodukte auf die vorher beschriebene Weise gesammelt und dabei folgende Gewichtsmengen erhalten:

10 g Paranitranilin gaben 3 g Nitrobenzol und 1,5 g p-Nitrodiazobenzolimid; der Rest war regeneriertes p-Nitranilin, verunreinigt mit harzigen Substanzen. In Prozenten waren also gewonnen worden worden an Nitrobenzol 37 % der theoretischen Ausbeute und 25 % an p-Nitrodiazobenzolimid.

4. Einwirkung von Aethylalkohol auf p-Nitrodiazobenzolsulfat.

100 g Azophorrot, in welchem 25 g reinen Diazosalzes vorhanden waren, wurden in 250 g absoluten Alkohol eingetragen und auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Bereits nach einigen Minuten tritt Stickstoffentwickelung ein, und bei weiterem Erwärmen wird die Reaktion sehr heftig. Hierbei tritt ein starker, leicht erkennbarer Aldehyd-Geruch auf. Die erhaltene Lösung war tiefrot gefärbt. Bei den höheren Alkoholen besass die aufgekochte Diazolösung immer eine fast schwarze Färbung. Bei der Wasserdampfdestillation gehen zuerst der Aldehyd und der unveränderte Alkohol über, sodann das Nitrobenzol und zuletzt in reichlicher Menge das Nitro-

diazobenzolimid, welches im wässerigen Destillate zu prächtigen Nadeln erstarrt.

Die Ausbeute stellt sich folgendermassen :

Nitrobenzol 5 g (= 40 % der theoretischen Ausbeute), p-Nitrodiazobenzolimids 4 g (= 26 % der theoretischen Ausbeute).

5. Einwirkung von Methylalkohol auf p-Nitrodiazobenzolsulfat.

25 g Diazosalz (= 100 g des genannten Gemisches) gaben, auf dieselbe Weise wie beim Äthylalkohol behandelt, unter Auftreten derselben Reaktionserscheinungen mit absolutem Methylalkohol folgende Ausbeuten :

An Nitrobenzol 6,5 g, an Diazoimidkörper 4,5 g. Demnach verhält sich der Methylalkohol vollkommen analog mit dem Äthylalkohol.

Folgende Zusammenstellung giebt Aufschluss über die Wirkung der fünf untersuchten Alkohole :

Bezeichnung des angewendeten Alkohols	Prozentzahlen der theoretischen Ausbeute an	
	Nitro-Kohlenwasserstoff	Diazoimidkörper
1. Methylalkohol . .	52 %	48 %
2. Äthylalkohol . . .	40 %	43 %
3. Isopropylalkohol .	37 %	25 %
4. Isobutylalkohol. .	11 %	26 %
5. Amylalkohol . . .	—	32 %

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, dass die Ausbeute an Nitrobenzol mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols fallen ; beim Amylalkohol konnte die Bildung von Nitrobenzol gar nicht mehr konstatiert werden.

Die Menge der Verunreinigungen, von teilweise unbekannter Natur, ist bei den höheren Alkoholen grösser. Es ist auffallend, dass z. B. beim Methyl- und Äthylalkohol sich verhältnismässig viel weniger Verunreinigungen gebildet haben, als beim Amylalkohol.

Um zu erfahren, ob bei dieser Zersetzung der Nitrodiazoverbindungen die Stellung der Nitro-Gruppe von Einfluss ist, wurde weiter die Einwirkung des Amylalkohols auf diazotiertes Meta- und Orthonitranilin untersucht.

6. Einwirkung von Amylalkohol auf Metanitrodiazobenzolsulfat.

30 g m-Nitranilin vom Schmelzpunkt 114°, in 50 g concentrierter Schwefelsäure aufgelöst und in 150 g Amylalkohol eingetragen, wurden unter Abkühlung auf -5° mit Amylnitrit diazotiert. Bei nachheriger Zerstörung des Diazoproduktes trat eine geringe Stickstoffentwickelung ein. Beim Abkühlen der erhaltenen Lösung fielen gelbe Krystalle aus, welche genau den Schmelzpunkt 114° besassen, und als m-Nitranilin erkannt wurden. Das Filtrat von dem letzteren, mit Wasserdämpfen übergetrieben, lieferte im Destillat einen festen, in schönen, goldgelben Nadeln krystallisierenden Körper, vom Schmelzpunkt 53°, welcher bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen ergab :

0,1250 g Substanz lieferten bei 744 mm Barometerstand und 16° 38 ccm Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_4N_4O_2$:
34,44 %	34,14 %.

Der Stickstoffgehalt stimmte auf die Formel des m-Nitrodiazobenzolimids $C_6H_4N_4O_2$ [1].

Zur weiteren Charakterisierung wurde dieser Körper nach der Perbromid-Ammoniakmethode dargestellt und, wie erwartet wurde, im Schmelzpunkt

[1] Beilstein, II. Aufl., 3. Bd., 1220.

53° und in seinen sonstigen Eigenschaften mit der obigen Verbindung identisch befunden.

Die Ausbeute an m-Nitrodiazobenzolimid betrug cirka 35 % der theoretischen.

Der überdestillierte Amylalkohol, in welchem das eventuell gebildete Nitrobenzol sich befinden konnte, siedete beim Fraktionieren konstant bis zum Schlusse und hinterliess nur kleine Spuren von Diazobenzolimid, jedoch kein Nitrobenzol.

7. Einwirkung des Amylalkohols auf Orthonitrodiazobenzolsulfat.

30 g Orthonitranilin gaben, auf dieselbe Weise wie das m-Nitroderivat diazotiert und mit Amylalkohol verkocht, bei der Wasserdampfdestillation neben Orthonitranilin, welches mit Wasserdämpfen überging, einen anderen stickstoffhaltigen Körper. Voraussichtlich sollte sich hierbei o-Nitrodiazobenzolimid bilden, da aber letzteres nach R. Kohn (Inaugural-Dissertation, Basel 1895) sowohl bei der Wasserdampfdestillation, als auch beim Erwärmen im trockenen Zustande auf 120° eine Zersetzung erleidet, indem zwei Stickstoffatome entweichen und sich Dinitrosobenzol bildet, so wurde nach letzterem gesucht.

Das Destillat bestand aus zwei Schichten, aus dem gelb gefärbten Amylalkohol und Wasser. Das letztere wurde ausgeäthert und nach dem Abdampfen der Ätherlösung ein Körper erhalten, welcher, aus

Alkohol zweimal umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 71° bildete. Da aber das o-Nitranilin, so wie das Dinitrobenzol denselben Schmelzpunkt von 71° besitzen und die Analyse wegen des geringen Molekulargewichtsunterschiedes keinen Aufschluss geben konnte, so wurde versucht, die fragliche Substanz zu diazotieren und nachher mit R-Salz zu kuppeln. Das gelang, wodurch also der Körper als ein Amin und zwar hier als o-Nitranilin charakterisiert war. Dasselbe hat sich auf die oben besprochene Weise regeneriert und ist mit den Wasserdämpfen übergegangen.

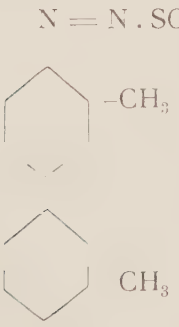
Es war nun zu vermuten, dass das eventuell gebildete Dinitrosobenzol im amylalkoholischen Destillate neben dem o-Nitranilin gelöst erhalten sein könnte. Um beide Körper zu trennen, wurde der Amylalkohol mit concentrierter Salzsäure geschüttelt, wodurch das Nitranilin als Salz in die Salzsäurelösung übergehen musste. Der Amylalkohol wurde nun abgehoben, im Vakuum eingedampft und das erhaltene, rohe Produkt, welches cirka 1 g wog, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis es den konstanten Schmelzpunkt 71° erreicht hatte. Beide Körper wurden jetzt verglichen ; der aus dem wässerigen Destillate isolierte Körper war tief gelb gefärbt und liess sich diazotieren und kuppeln ; der zweite, aus dem Amylalkohol erhaltene Körper, zeigte aber eine schwach gelbe Farbe mit einem Stich ins Graue. Um diese letztere Verbindung weiter zu charakterisieren, wurde sie mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt und das Produkt

nachher in Wasser gegossen. Wiederholt umkrystallisiert, zeigte der ausgefallene Körper den unveränderten Schmelzpunkt 71°. Auch die Diazotierungsprobe und Kuppelung mit R-Salz versagte, woraus zu schliessen war, dass der fragliche Körper in der That Dinitrosobenzol und kein o-Nitranilin war.

Auch in diesem Falle ist die Bildung des Nitro-Kohlenwasserstoffes nicht nachweisbar gewesen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde untersucht die

8. Einwirkung von Amylalkohol auf o-Diazoditolylsulfat,



30 g Toluidinbase vom Schmelzpunkte 129° wurden in 300 g Amylalkohol gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure (50 g) unter Umschütteln versetzt. Das schwefelsaure Toluidin ist in Amylalkohol unlöslich und wird sehr langsam diazotiert. Bei ge-

wöhnlicher Temperatur (15-20° C.) dauert die Diazotierung tagelang — bei 60-70° 3-4 Stunden. Beim rascheren Erhitzen entweicht die salpetrige Säure, ohne vollständig absorbiert zu werden. Die Reaktion ist beendet, wenn die ursprüngliche weisse Farbe des schwefelsauren Toluidins in eine tief gelbe übergegangen ist, und wenn ferner die Jodstärkeprobe einen Überschuss an salpetriger Säure anzeigt. Beim darauffolgenden Verkochen entwickeln sich kleine Mengen von Stickstoff, wobei eine tief schwarze Lösung entsteht. Bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen geht zuerst Amylalkohol über, nachher ein schweres Öl, welches sich am Boden der Vorlage ansammelt. — Die Entstehung von Valeral konnte mit concentrierter Natriumbisulfitlösung nicht nachgewiesen werden. Der Amylalkohol wird abgehoben und das wässerige Destillat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen desselben hinterbleibt ein zähflüssiges, gelbes Öl, welches sofort im Exsiccator erstarrt.

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, woraus es in weissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, welche den Schmelzpunkt 60° zeigen. Die Ausbeute an diesem Körper, von dem weiter unten noch die Rede sein wird, ist sehr gering, etwa 0,6 g. Es war zu vermuten, dass das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen schwer flüchtig wäre, weshalb versucht wurde, den Destillationsrückstand, eine dickflüssige schwarze Masse, zu reinigen. Nach mehrmaligem Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und nachherigem Verdünnen mit

Wasser, scheidet sich die klebrige harzige Masse teilweise ab. Die obere Schicht, welche eine weisse Emulsion darstellt, wird dekantiert, unter Zugabe von etwas Alkohol wieder in Lösung gebracht, wiederholt mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und mit Wasser verdünnt, wobei sich weitere Mengen harziger Verunreinigungen abscheiden, und diese Operation bis zum Erscheinen von Krystallen wiederholt. Auf diese Weise wurden 1,4 g eines weissen, krystallinischen Körpers erhalten, welcher bei 159° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte :

0,1330 g Substanz gaben
0,3836 g CO_2 und
0,0797 g H_2O.

Gefunden :

C = 78,40 %
H = 6,65 %.

Da der Körper in Alkalien löslich war, so konnte man in ihm ein Dikresol vermuten, namentlich da die Analysenzahlen mit den für ein Dikresol berechneten gut übereinstimmten.

Berechnet für $C_{14}.H_{14}.O_2$:

78,50 % C
6,58 % H.

Zum Vergleich haben wir das bereits von Gerber und Hobbs [1] beschriebene Dikresol dargestellt. Hier-

[1] Beilstein, III. Aufl., Bd. II, S. 993.

zu wurde das diazotierte Toluidin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es ist aber zu beachten, dass das schwefelsaure Toluidin in Wasser fast unlöslich ist, weshalb es ratsam ist, das Toluidin in der Weise zu diazotieren, dass man es in kleinen Portionen in concentrierte Schwefelsäure einträgt, nachher die erhaltene Lösung vorsichtig unter gutem Umrühren in die entsprechende Menge Wasser hineingiesst und nun das in sehr fein verteiltem Zustande ausgeschiedene Sulfat bei gewöhnlicher Temperatur diazotiert. Beim nachherigen Verkochen muss man viel Schwefelsäure und Wasser anwenden, etwa zwei Liter 15 %iger Schwefelsäure auf 30 g Toluidin, sonst verschmiert das Reaktionsprodukt leicht und wird die Ausbeute sehr gering. Das Dikresol bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 159°, welche in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich sind. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief blauer Farbe.

Das auf diese Weise dargestellte Dikresol war mit dem vorher beschriebenen Körper identisch. Dasselbe bildet sich, wie in mehreren Versuchen festgestellt wurde, immer, wenn man die alkoholische Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure und des Reaktionswassers verkocht. Seine Bildung kann nur dann vermieden werden, wenn man das vollkommen trockene Diazosalz mit absolutem Alkohol kocht. In diesem Falle entsteht als Hauptprodukt der bei 60° schmelzende Körper.

Drei Analysen des bei 60° schmelzenden Körpers gaben folgende Zahlen :

1. 0,1355 g Substanz gaben
   0,3355 g CO_2 und
   0,0690 g H_2O.
2. 0,1425 g Substanz gaben
   0,3535 g CO_2 und
   0,0710 g H_2O.
3. 0,1670 g Substanz gaben
   0,4144 g CO_2 und
   0,0862 g H_2O.

		I.	II.	III.
Gefunden :	C =	67,53 %	67,65 %	67,66 %
	H =	5,65 %	5,53 %	5,78 %.

Die Durchschnittszahlen aus diesen drei Analysen sind folgende :

C = 67,61 %
H = 5,65 %
O = 26,74 %,

woraus sich als nächstliegende Formel $C_{14}H_{14}O_4$ ergiebt, welche aber verlangt :

C = 68,21 %
H = 5,69 %
O = 26,01 %.

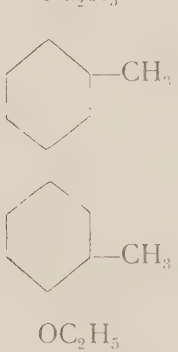
Auf diese Formel, nicht auf eine polymere, führt auch die Molekularbestimmung. Dieselbe wurde nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

1. 0,3156 g Substanz in 24,91 g Benzol aufgelöst erzeugte eine Depression $\triangle = 0{,}27°$.

2. 0,2531 g Substanz in 20,276 g Benzol ergaben $\triangle = 0{,}26°$.

Gefunden :	Berechnet für die Formel $C_{14} . H_{14} . O_4$ =
233	= 246.

Nach den Angaben von G. Schultz [1], welcher aus o-Toluidin in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure den Diäthyläther :



erhielt, konnte man vermuten, dass hier bei Verwendung von gewöhnlichem, also Isoamylalkohol, ein Diamyläther entstanden ist, worauf aber die Analysen nicht stimmten. Dennoch schien es erwünscht, den schon von Hobbs [2] erhaltenen Amyläther kennen zu lernen, schon um zu versuchen, ob er sich etwa in den obigen Körper von der Formel $C_{14}H_{14}O_4$ umwandeln lasse.

5 g Dikresol wurden in Amylalkohol aufgelöst

[1] Ber. 17, 368.
[2] Ber. 21, 1068.

und mit der zwei Atomen entsprechenden Menge von metallischem Natrium versetzt. Nachdem sich das Natrium aufgelöst hatte, wurde durch den Rückflusskühler die erforderliche Menge von Amylbromid tropfenweise hinzugegeben. Dann wurde noch einige Zeit gekocht, vom abgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und der Amylalkohol abgedampft. Der flüssige Rückstand wurde in heissen Alkohol aufgenommen und mit Wasser verdünnt; beim Erkalten krystallisierten weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 71° aus (Hobbs giebt 69° an).

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1340 g Substanz gaben
0,3987 g CO_2 und
0,1180 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_2$:
81,14 % C	C = 81,35 %
9,78 „ H	H 9,60 „.

Der synthetische Amyläther wurde jetzt der Destillation unterworfen um zu erfahren, ob er nicht eine Veränderung erleidet und den bei 60° schmelzenden Körper gebe. Er wurde auf dieselbe Weise überdestilliert. Der Schmelzpunkt blieb 70° und die ausgeführte Analyse zeigte auch keine Veränderung.

0,1220 g Substanz gaben
0,3635 g CO_2 und
0,1068 g H_2O.

Gefunden: C = 81,25 %
H 9,71 „.

Ein Unterschied zwischen beiden Körpern liegt auch im Verhalten gegen concentrierte Schwefelsäure. Der bei 60° schmelzende Körper löst sich schon in der Kälte mit tief blau-grüner Farbe, dagegen löst sich der Dikresolamyläther erst beim Erwärmen mit blass grüner Farbe.

Um nun zu erfahren ob die Sauerstoffatome des in Rede stehenden Körpers von der Formel $C_{14}H_{11}O_1$ ganz oder teilweise salzbildenden Gruppen angehören, wurde der Körper in concentrierter Kalilauge aufgelöst. Er löst sich erst beim Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen unverändert aus. In absolutem Äther aufgelöst und mit metallischem Natrium versetzt, reagiert er auch beim Erwärmen gar nicht.

Mit verdünnter, etwa 60 %iger Schwefelsäure eine Stunde gekocht, geht er in Lösung, welche aber nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser die unveränderten Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 60° wieder abscheidet.

Es wurde nun versucht den Körper zu reduzieren und zwar zuerst mit Aluminiumamalgam in der Art, dass man die alkoholische Lösung des untersuchten Körpers zu dem unter Wasser befindlichen Aluminiumamalgam zusetzte und unter Umschütteln auf dem Wasserbade langsam erwärmte. Die Reduktionslösung wurde nach längerem Stehen mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb der bei 60° schmelzende unveränderte Körper zurück.

Andere Reduktionsmittel wie Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure blieben gleichfalls ohne Einwirkung; auch die mit trockenem Jod-

wasserstoffgas versuchte Reduktion hatte keinen Erfolg.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass die Sauerstoffatome vielleicht Ketongruppen angehören. Um auf dieselben zu prüfen, wurde 1 g der Substanz in Essigsäure aufgelöst und mit Phenylhydrazin 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 60° besitzt. Die Natur der vorliegenden Verbindung bleibt also vorläufig rätselhaft.

Lebenslauf.

Ich Józef Gruszkiewicz, wurde am 24. März 1870 in Hrubieszów (Königr. Polen) als Sohn des griechisch katholischen Pfarrers Konstanty Gruszkiewicz und seiner Ehefrau Feliksa geb. Zablocka geboren. Ich gehöre der gr. kath. Konfession an. Meine Studien habe ich zunächst im klassischen Gymnasium begonnen, dann in der Realschule in Lemberg fortgesetzt. Aus der sechsten Klasse der letzteren bin ich auf die K. K. höhere Gewerbeschule in Krakau übergegangen, welche ich nach drei Jahren nach bestandenem Staatsexamen mit dem Reifezeugnis und Diplom eines Chemikers-Technologen verliess.

Im Herbst 1894 begab ich mich an die Universität Bern (Schweiz), um mich dem weiteren Studium der Chemie zu widmen. Nach Verlauf von zwei Semestern verliess ich Bern, um in der Chemie-Schule in Mülhausen i/E. die Chemie und Technologie der organischen Farbstoffe näher kennen zu lernen. Im September 1896 übernahm ich im chemischen Universitäts-Laboratorium Nr. 2 in Freiburg in der Schweiz die Stellung eines Unterrichtsassistenten, welche ich gegenwärtig bekleide.

Am 10. Juli 1897 bestand ich dort die mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte Vorlesungen und besuchte die praktischen Übungen bei den Herren: Bandrowski, Steingraber, Bortnik, Froń, Zawiejski, Rajewski, Albertie, Odrzywolski, Bunsch, Lachowicz (Krakau); Fischer, Forster, Kostanecki (Bern); Noelting (Mülhausen).